



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57063117 A**(43) Date of publication of application: **16.04.82**

(51) Int. Cl.

**B01D 53/34****B01D 53/34****C01F 11/46**(21) Application number: **55135880**(71) Applicant: **BABCOCK HITACHI KK**(22) Date of filing: **01.10.80**(72) Inventor: **NISHIMURA MASAKATSU  
ASANO HIROMITSU**(54) **STACK GAS DESULFURIZATION METHOD**

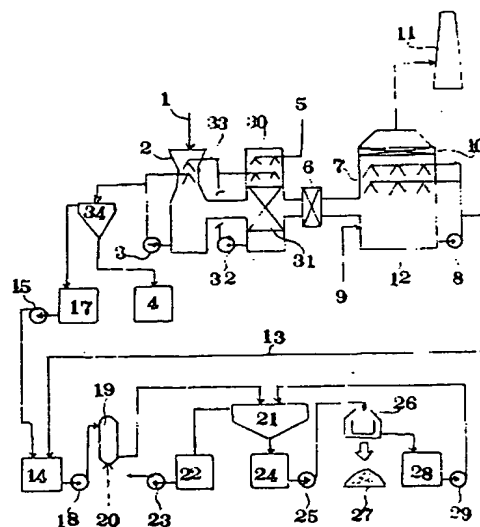
## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To eliminate the need for purchasing of sulfuric acids, reduce the amt. of treating  $\text{SO}_2$  in an absorption tower and reduce the usage of absorbents by using the sulfuric acid recovering the  $\text{SO}_2$  in waste gases through adsorption with active carbon for controlling pH in an absorbing liquid oxidation process by a lime gypsum method.

**CONSTITUTION:** After the waste gas 1 of a boiler is cooled and removed of dust in a cooling tower 2, it is adsorbed away of part of  $\text{SO}_2$  contained therein by the active carbon 31 of an adsorption tower 30, thence it is fed to an absorption tower 7 where it is absorbed away of  $\text{SO}_2$  by the lime slurry circulating therein. This gas is released. The active carbon 31 after the adsorption of  $\text{SO}_2$  is washed, and the water contg. the desorbed  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is ded to the tower 2 where it is brought in contact with the waste gas to concentrate  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The liquid contg. soot and concd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is fed to a thickener 34, where soot is settled and separated. Thw overflowing liquid of the thickener 34 is stored as a dilute sulfuric acid in a sulfuric acid tank 17, and is fed to a pH control tank 14 by a pump 15. It is used for

oxidation of unreacted  $\text{CaCO}_3$  to  $\text{CaSO}_4$  and pH control of the slurry to be supplied to an oxidation tower 19.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&amp;Japio



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭57-63117

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>  
B 01 D 53/34  
C 01 F 11/46

識別記号  
1 2 5  
1 2 3  
1 0 2

庁内整理番号  
8014-4D  
8014-4D  
7106-4G

⑰ 公開 昭和57年(1982)4月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 排煙脱硫方法

⑲ 特 願 昭55-135880  
⑳ 出 願 昭55(1980)10月1日  
㉑ 発 明 者 西村正勝  
呉市宝町6番9号バブコック日  
立株式会社呉工場内

㉒ 発 明 者 浅野廣満  
呉市宝町6番9号バブコック日  
立株式会社呉工場内  
㉓ 出 願 人 バブコック日立株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6  
番2号  
㉔ 代 理 人 弁理士 横田晋

明 細 書

1 発明の名称

排煙脱硫方法

2 特許請求の範囲

排ガス中の酸化イオウを石灰石または消石灰を含むスラリー吸収液を用いて吸収し、石膏を回収する排煙脱硫方法の後処理工程において、吸収液スラリー中に含まれる未反応の石灰石または消石灰を石膏とし、酸化イオウと石灰石または消石灰との反応生成物である亜硫酸カルシウムを酸化し石膏にするに適した pH に調整する硫酸を、排ガス中の酸化イオウを活性炭に吸着し硫酸として回収し使用することを特徴とする排煙脱硫方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は石灰石-石膏法排煙脱硫法に係り、特に排ガス中の酸化イオウを活性炭で吸着し、硫酸として回収利用し副産品として石膏を回収するに好適な排煙脱硫方法に関する。

現在、工業的には各種の排煙脱硫方法が行なわ

れているが、中でも天然に多量に存在し、安価に入手可能な  $\text{CaCO}_3$  あるいは  $\text{Ca(OH)}_2$  を原料とし、排ガス中の  $\text{SO}_2$  または  $\text{SO}_3$  を化学的に安定で再利用可能な石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) にして排ガスを無害化する方法が、大容量排ガス脱硫装置を中心に広く採用されている。

この脱硫方法の石灰石-石膏法を例とし、第1図を用いて説明する。

酸化イオウを含んだボイラ燃焼排ガス1は冷却塔2に導かれる。この排ガスは、たとえば130-150℃と温度が高く、また煤塵等を含んでいる。冷却塔2では冷却塔循環ポンプ3で循環されノズルから噴出される水によつて排ガスは冷却増湿され通常45-55℃となると同時に排ガス中の煤塵等が除去される。冷却塔2で除去された煤塵等を含む液は排水処理装置4に送り処理される。

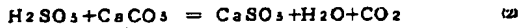
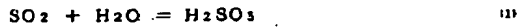
なお、蒸発水等により損失する水は補給水5として冷却塔2に供給される。

冷却増湿および煤塵等が除去された排ガスは冷却塔2での飛散ミストを除去するためのエリミネ

ータ6を経て吸収塔7に送られる。

吸収塔7では吸収塔循環ポンプ8で循環する吸収剤である $\text{CaCO}_3$ を含む吸収液がノズルから噴霧され排ガスと気液接触し $\text{SO}_2$ を吸収後除去される。

吸収塔7での反応式を例示すると次の通りである。

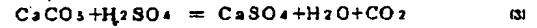


ここで、脱硫効率を維持するために、吸収液(石灰石スラリー)のpHを5.5〜6.2になるように過剰の吸収剤( $\text{CaCO}_3$ )スラリー9を供給する。

吸収塔7で $\text{SO}_2$ が除去された排ガスはデミスタ10でミストを除去後、煙突11より清浄ガスとして大気へ放出される。

吸収液タンク12内の吸収液である $\text{CaCO}_3$ および反応生成物である $\text{CaSO}_3$ 等を含んだスラリーは管路13によりpH調整タンク14に供給され、硫酸ポンプ15により供給される $\text{H}_2\text{SO}_4$ によりスラリー中の未反応 $\text{CaCO}_3$ は次に示す反応式により $\text{CaSO}_4$ にすると共に、後述の酸化反応に適した

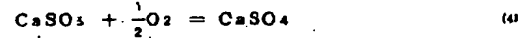
pHに調整される。



ここで使用される $\text{H}_2\text{SO}_4$ は通常、硫酸タンクまたはタンクローリ車16により硫酸タンク17に貯えられた96〜98%濃度の工業用濃硫酸が使用される。

$\text{H}_2\text{SO}_4$ により未反応 $\text{CaCO}_3$ を $\text{CaSO}_4$ にし、pHが調整された $\text{CaSO}_3$ および $\text{CaSO}_4$ を含むスラリーは酸化塔供給ポンプ18により酸化塔19に供給される。

酸化塔19の底部より圧縮空気20が供給され次式によりスラリー中の $\text{CaSO}_3$ は $\text{CaSO}_4$ に酸化される。



酸化塔19からの $\text{CaSO}_4$ を含んだスラリーは石膏シツクナ21に供給され、 $\text{CaSO}_4$ スラリーの脱水中したスラリー濃度に濃縮される。

石膏シツクナ21のオーバーフロー液はオーバーフロー液タンク22に貯えられ、石灰石の溶解等のプロセス回収補給水23として利用される。

石膏シツクナ21の底部より抜き出されたスラリーは石膏スラリータンク24に貯えられ、石膏スラリーポンプ25により遠心分離機26に供給され、副産品の石膏( $\text{CaSO}_4$ )27として回収される。

脱水分離された脱水液は遠心分離機排水槽28に貯えられ排水ポンプ29により石膏シツクナ21に戻される。

なお、吸収塔7での脱硫率を大きくするためには吸収液のpHを高くすることが望ましく、石灰石の過剰率を高くする必要がある、そのため石灰石を増加すれば未反応の $\text{CaCO}_3$ が増加するから、それだけ未反応 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を中和する $\text{H}_2\text{SO}_4$ の使用量が増加する欠点が生じる。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、原料の使用量を低減し、高性能の脱硫率の維持可能とする脱硫方法を提供するにある。

本発明は、排ガス中の酸化イオンを石灰石または消石灰を含むスラリー吸収液を用いて吸収し、石膏を回収する排煙脱硫方法の後処理工程において、吸収液スラリー中に含まれる未反応の石灰石または

消石灰を石膏とし、酸化イオンと石灰石または消石灰との反応生成物である亜硫酸カルシウムを酸化し石膏にするに適したpHに調整する硫酸を、排ガス中の酸化イオンを活性炭に吸着し硫酸として回収し使用することを特徴とする排煙脱硫方法と述べる。

要するに、本発明は排煙脱硫において未反応 $\text{CaCO}_3$ を中和して石膏にするのに必要な硫酸を排ガス中の酸化イオンの一部を硫酸として回収使用し、硫酸の使用量の低減を計り原料の使用量を低減し、脱硫率の向上維持ができる排煙脱硫方法である。

本発明の方法を石灰石-石膏法排煙脱硫装置に適用した第2図に例示するフローシートに基づいて説明する。

ボイラ燃焼排ガス1は冷却塔2に導かれる。この排ガス温度は130〜150℃と高く、冷却塔2で後述の $\text{SO}_2$ の吸着に適した排ガス温度(通常80〜110℃)に冷却されると同時に排ガス中の煤塵が除去され、吸着塔30に送られる。

吸着塔30には活性炭31が充填されており、活性炭層を通過する間に排ガス中の $\text{SO}_2$ は吸着さ

れ次式の反応により最終的には $H_2SO_4$ として吸着される。



(ただし式中\*印は活性炭に吸着された状態を示す。)

$SO_2$ 吸着後の活性炭31を吸着塔循環ポンプ32により水洗し $H_2SO_4^*$ を脱着し、活性炭31を再生して繰返し使用する。

脱着された $H_2SO_4$ を含む水は管路33により冷却塔2に供給され、ボイラ燃焼排ガス1と気液接触し $H_2SO_4$ が濃縮される。吸着塔30には補給水5が供給される。

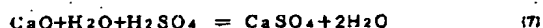
冷却塔2でボイラ燃焼排ガス1より除去された煤塵と濃縮された $H_2SO_4$ を含む液は循環ポンプ3により煤塵シツクナ34に供給される。煤塵シツクナ34で煤塵は沈降分離し、底部より抜き出され排水処理装置4へ送り処理される。

煤塵シツクナ34のオーバーフロー液は希硫酸として硫酸タンク17に貯えられ硫酸ポンプ15に

よりpH調整タンク14に供給され、未反応の $CaCO_3$ を $CaSO_4$ にし、また酸化塔19へ供給スラリのpH調整用の $H_2SO_4$ として使用される。

吸着塔30で一部の $SO_2$ を吸着除去された排ガスは吸着塔31での飛散ミストを除去するためのエリミネータ8を経て吸収塔7に送られる。

吸収剤として石灰( $CaO$ )または消石灰( $Ca(OH)_2$ )を使用し副産品として石膏( $CaSO_4$ )を得る排煙脱硫方法においても次式に示す反応式により吸収液中の過剰 $CaO$ または $Ca(OH)_2$ を $CaSO_4$ にし、またpHを調整するために $H_2SO_4$ が必要であり、本発明を採用することによりプロセスに必要な $H_2SO_4$ の供給が可能となる。



また、 $H_2SO_4$ の使用量が少ない場合は、ボイラ燃焼排ガスの一部の排ガスを別置の冷却塔、吸着塔に供給し、 $SO_2$ を吸着し $H_2SO_4$ を回収し使用する脱硫方法も可能である。

1. 副生石膏を得る後処理工程において、吸収液

中の未反応の吸収剤( $CaCO_3$ 、 $CaO$ 、 $Ca(OH)_2$ 等)を $CaSO_4$ にするために必要な $H_2SO_4$ を排ガス中の $SO_2$ より回収し利用することが可能となり原材料の $H_2SO_4$ の購入が不要となつた。

2. 排ガス中の $SO_2$ の一部をプロセスに必要な $H_2SO_4$ として回収するため、吸収塔での処理 $SO_2$ 量が減少し、原料である吸収剤の使用量が少なくなつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、従来の典型的な排煙脱硫装置の概略フローシートを、第2図は本発明の一実施例である煤塵の回収装置を備えた排煙脱硫装置の概略フローシートである。

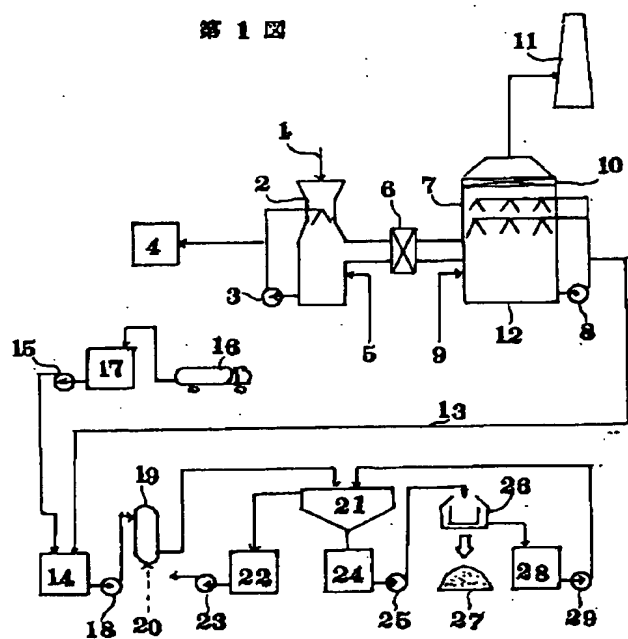
1…排ガス 2…冷却塔 3…冷却塔循環ポンプ 4…排水処理装置 5…補給水 6…エリミネータ 7…吸収塔 8…吸収塔循環ポンプ 9…吸収剤スラリー 10…デミスタ 11…燃突 12…吸収液タンク 13…管路 14…pH調整タンク 15…硫酸ポンプ 16…タンクローリ車 17…硫酸タンク 18…酸化塔供給ポン

プ 19…酸化塔 20…圧縮空気 21…石膏シツクナ 22…オーバーフロー液タンク 23…プロセス回収補給水 24…石膏スラリタンク 25…石膏スラリポンプ 26…遠心分離機 27…石膏 28…遠心分離機排水槽 29…排水ポンプ 30…吸着塔 31…活性炭 32…吸着塔循環ポンプ 33…管路 34…煤塵シツクナ

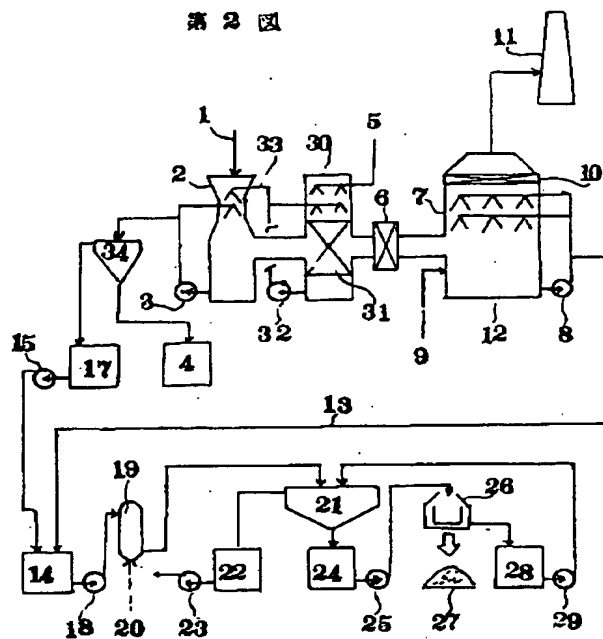
出願人 バブコック日立株式会社

代理人 弁理士 横田 晋

第 1 図



第 2 図



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58166922 A**(43) Date of publication of application: **03.10.83**

(51) Int. Cl

**B01D 53/34**(21) Application number: **57050124**(22) Date of filing: **30.03.82**(71) Applicant: **SUMITOMO HEAVY IND LTD**(72) Inventor: **TANAKA HIROMI  
IWAMURA SEIJI**(54) **DESULFURIZING AND DENITRATING METHOD**

relatively high rate of desulfurization is required.

## (57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To desulfurize and denitrate waste gases contg. sulfur oxide ( $\text{SO}_x$ ) and nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ) by mixing ammonia with said waste gases, and using carbonaceous adsorbents at temps. in a  $110\text{W}180^\circ\text{C}$ .

**CONSTITUTION:** The 1st reaction column 1 and the 2nd reaction column 2 consisting of a moving bed system packed with carbonaceous particles such as active carbon are communicated. A by-pass piping is provided to the 2nd column and a piping for injection of ammonia is provided in the inlets of the 1st and the 2nd columns. Waste gases are increased in pressure with a pressure increasing fan 3, whereafter ammonia is injected therein to  $\text{SO}_x/\text{NH}_3=0.3\text{W}0.6$ , more preferably  $0.4\text{W}0.5$  with respect to the inlet  $\text{SO}_x$ , whereby mainly desulfurization is accomplished in contacting with the active carbon in the 1st reaction column.  $800\text{W}1,000\text{hr}^{-1}$  may be selected for the 1st reaction column because the treatment therein is mainly the desulfurization for which the rate of desulfurization required is relatively low and  $600\text{W}800\text{hr}^{-1}$  may be selected for the 2nd reaction column because the treatment is mainly desulfurization for which a

